

#5

35.C15831



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:	)	
	:	Examiner: Unassigned
NOBUHIRO YASUI ET AL.	)	
	:	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 09/964,781	)	
	:	
Filed: September 28, 2001	)	
	:	
For: MAGNETIC RECORDING	)	
MEDIUM AND PRODUCTION	:	
METHOD THEREOF	)	December 26, 2001

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

CLAIM TO PRIORITY

Sir:

Applicants hereby claim priority under the International Convention and all rights to which they are entitled under 35 U.S.C. § 119 based upon the following Japanese Priority Applications. A certified copy of the priority document(s) is/are enclosed.:

- (1) 2000-298785, filed September 29, 2000
- (2) 2001-296766, filed September 27, 2001

Applicants' undersigned attorney may be reached in our New York office by telephone at (212) 218-2100. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

  
\_\_\_\_\_  
Attorney for Applicants

Registration No. 24987

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO  
30 Rockefeller Plaza  
New York, New York 10112-3801  
Facsimile: (212) 218-2200  
227218



CF0 15831 US/0

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 9月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-298785

出 願 人

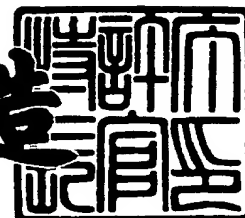
Applicant(s):

キヤノン株式会社

2001年10月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3091987

【書類名】 特許願

【整理番号】 4282003

【提出日】 平成12年 9月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 G02F 1/01

【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 安居 伸浩

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 田 透

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

    【代表者】 御手洗 富士夫

【代理人】

    【識別番号】 100069017

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 渡辺 徳廣

    【電話番号】 03-3918-6686

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 015417

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703886

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性体が充填された細孔と、該細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層と、該酸化アルミニウムを主成分とする層を保持する基板とを有する磁気記録媒体であって、前記細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層と前記基板との間に少なくとも1層以上の導電層が配置され、且つ該導電層がfcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向した層であり、且つ前記磁性体がhcp構造でc軸が基板と垂直方向のCoを主成分とする硬磁性体を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項2】 磁性体が充填された陽極酸化アルミナナノホール皮膜を有する磁気記録媒体において、該陽極酸化アルミナナノホール皮膜が少なくとも1層の下地電極層を挟んで基板上に形成されており、且つ該下地電極層がfcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向した膜であり、且つ該アルミナナノホール内の充填物がhcp構造でc軸が基板と垂直方向のCoを主成分とする硬磁性体を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の磁気記録媒体。

【請求項3】 該下地電極層がCuを主成分とする材料である請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項4】 該アルミナナノホール内における充填物の該下地電極層に接する部分が、fcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向したCuを主成分とする材料である請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項5】 該アルミナナノホール内における充填物の該下地電極層に接する部分が、fcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向したNiFeを主成分とする材料である請求項2に記載の磁気記録媒体。

【請求項6】 該Coを主成分とする硬磁性体がCu、Cr、P、Ni、Pt、Pdの少なくとも1つ以上の元素を含んでいる請求項2乃至5のいずれかの項に記載の磁気記録媒体。

【請求項7】 該下地電極層からCoを主成分とする硬磁性体までエピタキシャル成長されている請求項2乃至6のいずれかの項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 8】 該下地電極層の下に軟磁性体層を有する請求項 2 乃至 7 のいずれかの項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 9】 該アルミナナノホールがハニカム配列もしくは長方配列している請求項 2 乃至 8 のいずれかの項に記載の磁気記録媒体。

【請求項 10】 請求項 1 乃至 9 のいずれかの項に記載の磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置。

【請求項 11】 磁性体が充填された陽極酸化アルミナナノホール皮膜を有する磁気記録媒体の製造方法において、基板上に f c c 構造を有し、基板垂直方向に対して (1 1 1) 配向した下地電極層とアルミニウム層を形成する工程、該アルミニウム層を陽極酸化してアルミナナノホールを形成する工程、該アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて電着させる工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 12】 アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて析出させる工程の前に、C u を主成分とする f c c 構造の非磁性層を基板垂直方向に対して (1 1 1) 配向させて電着させる工程を含む請求項 11 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

【請求項 13】 アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて析出させる工程の前に、N i F e を主成分とする f c c 構造の軟磁性層を基板垂直方向に対して (1 1 1) 配向させて電着させる工程を含む請求項 11 に記載の磁気記録媒体の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、磁気記録媒体及びその製造方法に関し、特に再生ノイズが少なく高密度に記録可能な垂直磁気記録媒体及びその製造方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

近年の情報処理の飛躍的な増大に伴って、磁気ディスク装置などの情報記録技術も大幅な大容量化が求められている。特にハードディスクにおいては現在単位面積当たりの記録情報量が年率60%を超える勢いで増加している。今後も情報記録量の増大が望まれており、また携帯用などの記録装置としても小型化、高密度化が望まれている。

## 【0003】

従来利用されてきたハードディスク用磁気記録媒体は水平磁気記録方式であり、磁化はディスク表面に平行に記録されている。この水平磁気記録方式では高密度化に伴い磁区内の反磁界を抑え、且つ磁化状態を検出させるため媒体上方に磁界を出すために磁気記録層を薄くしていく必要がある。そのため磁性微粒子1つ当たりの体積が極度に小さくなり、超常磁性効果が発生しやすい傾向にある。すなわち磁化方向を安定させているエネルギーが熱エネルギーより小さくなり、記録された磁化が時間とともに変化し、記録を消してしまうことが起こる。このため近年では水平磁気記録に代わって記録層の膜厚を大きくとれる垂直磁気記録方式へ移行する研究が盛んに行われている。

## 【0004】

垂直磁気記録用の媒体としては、単層の磁気記録層を用いるタイプと高透磁率な軟磁性層を裏打ち層としてその上に硬磁性な記録層を用いる2層タイプが提案されている。後者の場合は垂直磁気ヘッドからの磁界を記録層へ集中させ、磁界を軟磁性層に水平に通してヘッド側へ戻す磁気回路を構成するのもである。この裏打ち層を用いた2層タイプは記録磁界を高め記録再生を向上させる効果が期待されているが、軟磁性層の磁化の反転や磁壁移動等に伴う雑音が出る問題点も指摘されている。

## 【0005】

図2の従来型垂直磁気記録媒体の説明図を用いて、以下に詳しく説明する。

基板21としてはガラスやアルミニウムの他、カーボン基板やプラスチック基板、Si基板などが使用可能であり、アルミ基板の場合は硬度を確保するため図2に示すようにNiP層22をめっき法などにより下地層として作製しておくことが多い。裏打ち層23としては高透磁率なNiFe合金（パーマロイ）など

が数 $\mu\text{m}$ ～数 $10\mu\text{m}$ の厚みで用いられる。記録層24としては一般にCo-Cr合金が用いられており、スパッタリング法で作製すると図2(b)に示す様にCo組成が多いコア部26とその周りのCr組成が比較的多いシェル部27に分離された状態で成長する。コア部26は円柱に近い形状であり六方稠密格子構造(以下、hcp構造という)を有する硬磁性となり、記録部分となる。シェル部27はCr組成が多く軟磁性、もしくは非磁性的な特性になり隣接するコア部同士との相互作用を弱める役割も果たす。コア部26ではc軸が基板面に垂直方向を向いており、結晶磁気異方性の作用により磁化は基板面に垂直方向を向くようになる。上記記録層24にはCo-Cr以外にTa、Pt、Rh、Pd、Ti、Nb、Hfなど添加することが行われている。

## 【0006】

また、図2には示さなかったが、記録層24と裏打ち層23の間に、記録層の結晶性を高める目的で下地層を成膜したり、記録層24と裏打ち層23の磁氣的結合を若干弱める為に酸化物などの下地層を成膜することが行われている(特開平7-73429号公報参照)。

## 【0007】

表面には保護層25を薄く成膜しておくことが一般的であり、材料としてはカーボンの他カーバイト、窒化物などが検討されている。

## 【0008】

次に、本発明は微細な細孔を有する陽極酸化アルミナを用いるので、図3を用いて以下に陽極酸化皮膜、及びそれを用いたアルマイト磁性体について詳しく説明する。

## 【0009】

Al基板31を硫酸、シュウ酸、りん酸などの酸性電解液中で陽極酸化すると、図3に示す様にポーラス型陽極酸化皮膜である陽極酸化皮膜32が形成される(たとえばR. C. Furneaux, W. R. Rigby & A. P. Davidson "NATURE" Vol. 337, P147 (1989) 等参照)。このポーラス皮膜の特徴は、直径2rが数nm～数百nmの極めて微細な円柱状細孔(アルミナナノホール33)が、数十nm～数百nmの間隔(2R)で平行に



配列するという特異的な幾何学的構造を有することにある。この円柱状の細孔は、高いアスペクト比を有し、断面の径の一様性にも優れている。

#### 【0010】

また、ポーラス皮膜の構造を陽極酸化の条件を変えることにより、ある程度の制御が可能である。たとえば、陽極酸化電圧で細孔間隔を、陽極酸化時間で細孔の深さを、ポアワイド処理により細孔径をある程度制御可能であることが知られている。ここでポアワイド処理とはアルミナのエッチング処理であり、普通りん酸でのウェットエッチング処理を用いる。

#### 【0011】

またポーラス皮膜の細孔の垂直性、直線性及び独立性を改善するために、2段階の陽極酸化を行なう方法、すなわち、陽極酸化を行って形成したポーラス皮膜を一旦除去した後に再び陽極酸化を行なって、より良い垂直性、直線性、独立性を示す細孔を有するポーラス皮膜を作製する方法が提案されている（“Japanese Journal of Applied Physics”, Vol. 35, Part 2, No. 1B, pp. L126-L129, 1996年1月15日）。ここで、この方法は最初の陽極酸化により形成した陽極酸化皮膜を除去するときに見えるAl板の表面の窪みが、2度目の陽極酸化の細孔の形成開始点となることを用いている。

#### 【0012】

さらにポーラス皮膜の細孔の形状、間隔及びパターンの制御性を改善するために、スタンパーを用いて細孔の形成開始点を形成する方法、すなわち、複数の突起を表面に備えた基板をAl板の表面に押しつけてできる窪みを細孔の形成開始点として形成した後に陽極酸化を行なって、より良い形状、間隔及びパターンの制御性を示す細孔を有するポーラス皮膜を作製する方法も提案されている（特開平10-121292号公報、もしくは益田“固体物理”31, 493（1996））。また、ハニカムではなく同心円状に細孔を形成する技術が大久保らにより特開平11-224422号公報で報告されている。

#### 【0013】

上記アルミナナノホール33の底部には図3（a）に示す様に厚い酸化アルミ

ニウム（Ni）の絶縁層が形成される。この絶縁層があるとナノホール内への電着が困難であるので、一般的には電流回復法という手法によりナノホール底部の絶縁層を薄くする方法が採用されている。電流回復法とは陽極酸化電圧を徐々に下げていき、低部絶縁層を薄くする方法である。しかしこの方法では薄い絶縁層が残り、ナノホール内への電着には10～50V程度の高電圧による交流電着が必要になる。このような高電圧を用いる電着では電着内包物の構造制御には限界があり、普通多結晶体が不均一に電着される結果となる。すなわちCoを電着させても磁化容易軸であるc軸が基板に垂直方向に一様に成長させることは出来なかった（“IEEE Trans. Mag.” Vol. 26, 1635（1990）など参照）。また、ナノホール底部の絶縁層の厚みや形状も不均一であるため、図3（b）で示したように電着されない部分も発生する傾向にあった。

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記従来のスパッタリングにより成膜された記録層ではCoが主成分である微粒子の形状にばらつきが多かった。垂直磁気記録用の媒体において、主に飽和磁化と平均保持力で規格化した保持力のバラツキが特性を決定されている。すなわち、Co微結晶のサイズの各微粒子のバラツキはそのまま微粒子の保持力のバラツキに反映され、記録媒体としての特性を悪くする。勿論微結晶の結晶軸の方位のバラツキも特性を悪くする原因となっている。

## 【0015】

また、上記アルマイト磁性体では、細孔中へのCo磁性体の結晶方位の制御、特にc軸配向性の制御が出来ていなかった。また細孔中への電着量の制御も不十分なものであった。

## 【0016】

本発明の目的は、陽極酸化アルミナ層への均一で結晶配向性、特にCoおよびCo合金のc軸配向を有する垂直磁気記録媒体を提供することである。

また本発明の別の目的は、記録微粒子の形状が柱状であり、形状バラツキが小さい記録再生特性の良い垂直磁気記録媒体を提供することである。

また本発明の別の目的は、記録再生特性を向上させる有効な裏打ち層を提供す

ることである。

【0017】

また、本発明の別の目的は、上記磁気記録媒体を容易に製造する方法を提供すること、および上記磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置を提供することである。

【0018】

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の第一の発明は、磁性体が充填された細孔と、該細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層と、該酸化アルミニウムを主成分とする層を保持する基板とを有する磁気記録媒体であって、前記細孔を有する酸化アルミニウムを主成分とする層と前記基板との間に少なくとも1層以上の導電層が配置され、且つ該導電層がfcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向した層であり、且つ前記磁性体がhcp構造でc軸が基板と垂直方向のCoを主成分とする硬磁性体を含むことを特徴とする磁気記録媒体である。

【0019】

また、本発明の磁気記録媒体は、磁性体が充填された陽極酸化アルミナナノホール皮膜を有する磁気記録媒体において、該陽極酸化アルミナナノホール皮膜が少なくとも1層の下地電極層を挟んで基板上に形成されており、且つ該下地電極層がfcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向した膜であり、且つ該アルミナナノホール内の充填物がhcp構造でc軸が基板と垂直方向のCoを主成分とする硬磁性体を含んでいることを特徴とする。

【0020】

該下地電極層がCuを主成分とする材料であるのが好ましい。

該アルミナナノホール内における充填物の該下地電極層に接する部分が、fcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向したCuを主成分とする材料であるのが好ましい。

該アルミナナノホール内における充填物の該下地電極層に接する部分が、fcc構造を有する基板垂直方向に対して(111)配向したNiFeを主成分とする材料であるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

該 C o を主成分とする硬磁性体が C u 、 C r 、 P 、 N i 、 P t 、 P d の少なくとも 1 つ以上の元素を含んでいるのが好ましい。

該下地電極層から C o を主成分とする硬磁性体までエピタキシャル成長されているのが好ましい。

該下地電極層の下に軟磁性体層を有するのが好ましい。

該アルミナナノホールがハニカム配列もしくは長方配列しているのが好ましい。

【 0 0 2 2 】

また、本発明の第二の発明は、上記の磁気記録媒体を用いた磁気記録再生装置である。

【 0 0 2 3 】

さらに、本発明の第三の発明は、磁性体が充填された陽極酸化アルミナナノホール皮膜を有する磁気記録媒体の製造方法において、基板上に f c c 構造を有し、基板垂直方向に対して ( 1 1 1 ) 配向した下地電極層とアルミニウム層を形成する工程、該アルミニウム層を陽極酸化してアルミナナノホールを形成する工程、該アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて電着させる工程を含むことを特徴とする磁気記録媒体の製造方法である。

【 0 0 2 4 】

アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて析出させる工程の前に、C u を主成分とする f c c 構造の非磁性層を基板垂直方向に対して ( 1 1 1 ) 配向させて電着させる工程を含むのが好ましい。

【 0 0 2 5 】

アルミナナノホール中に C o を主成分とする h c p 構造をもつ硬磁性体層を基板垂直方向に対して c 軸配向させて析出させる工程の前に、N i F e を主成分とする f c c 構造の軟磁性層を基板垂直方向に対して ( 1 1 1 ) 配向させて電着させる工程を含むのが好ましい。

【 0 0 2 6 】

【発明の実施の形態】

＜磁気記録媒体の構成＞

本発明の磁気記録媒体を図面に基づいて説明する。図 1 は本発明の磁気記録媒体の構成を示す模式図である。

【 0 0 2 7 】

図 1 において、10 はナノホール（細孔）、11 はナノホール（細孔）の間隔、12 はナノホール（細孔）直径、13 は酸化アルミニウムを主成分とする層（アルミナ）、14 は充填物、15 は下地電極層（導電層）、16 は基板（酸化アルミニウムを主成分とする層 13 を保持する基板）である。

【 0 0 2 8 】

本発明では、アルミナナノホール（細孔）10 中に柱状の Co を主成分とする硬磁性体からなる充填物 14 が充填されていることが、高密度記録や十分な信号検出の為に必要である。ナノホール直径 12 としては数 nm ～ 数 100 nm の範囲であり、ナノホールのアスペクト比は 2 ～ 10 程度であることが好ましい。ナノホールの断面形状は、円形、楕円形、長方形が利用できるが、各ナノホールの断面が均一であることが好ましい。さらに、アルミナナノホールのホールの形状は、筒状であり下地電極に対して直線的で、かつ垂直に立っていることが望ましい。

【 0 0 2 9 】

陽極酸化アルミナナノホールを作製するには、アスペクト比が大きいナノホールを制御性良く作製する方法であるアルミニウムの陽極酸化法で行うことが非常に有効である。アルミニウムの陽極酸化ではナノホール直径 12 は数 nm ～ 数 100 nm まで制御でき、またナノホールの間隔 11 もナノホール直径 12 より若干大きい値から約 500 nm まで制御可能である。アルミニウムの陽極酸化には各種の酸が利用可能であるが、微細な間隔のナノホールを作製するには硫酸浴、比較的大きな間隔のナノホールを作製するにはりん酸浴、その間のナノホールを作製するには蔞酸浴が好ましい。ナノホール直径 12 は陽極酸化後にりん酸などの溶液中でエッチングする方法により拡大可能である。

## 【 0 0 3 0 】

ナノホールを規則的に作製するには、前述したようにナノホールの形成の開始点になる窪みをアルミ表面に作製しておく方法や、2段の陽極酸化法を用いることが有効である。本発明に用いるナノホール配列としては図5に示すようなハニカム配列や長方配列やその特別な場合である正方配列などが好ましい。

## 【 0 0 3 1 】

上記被陽極酸化層としてはA1が一般的に用いられるが、A1を主成分とする膜で陽極酸化できるものならば、他の元素が含まれていてもかまわない。このA1の成膜には抵抗加熱による真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法などが利用できる。但し、ある程度平坦な表面を有する膜を形成できる方法でなければ好ましくない。

## 【 0 0 3 2 】

上記ナノホール中に充填物を埋め込みするには真空蒸着法やスパッタリング法なども利用可能であるが、アスペクト比が大きな細孔へ埋め込むには電着法が好ましい。電着法で積層膜を作製するには電着途中で電着液を変える方法以外にも、電解電位の異なるイオンを含む溶液中でパルス電着する方法が可能である。すなわち電解電位の大きいCoイオンが含まれる電着溶液にCuやNiなど電解電位の小さいイオンを小さい比率で加えておき、電解電位の小さいイオンのみを低電圧で析出させた後、高電圧で濃度の濃いCoを析出させることが可能である。

## 【 0 0 3 3 】

また、上記陽極酸化アルミナナノホールの下地電極層15としては各種の金属が利用可能であるが、細孔中に電着法により積層膜を作製するには電着制御性の観点からCuやCu合金であることが好ましい。特にナノホール中のhcp構造を有するCo、及びCo合金を基板垂直方向に対してc軸配向させて電着により作製するために、下地金属がfcc構造で基板垂直方向に(111)配向していることを特徴とする。また、この配向をとる範囲内であれば、主成分のCu以外に、W, Nb, Pt, Si, Oなどを一種類以上含んでも良い。

## 【 0 0 3 4 】

なお、本発明において、hcp構造とは六方稠密格子構造である。

また、fcc構造とは面心立方格子構造である。

【0035】

また、上記の充填物14の構成としては、上部から下地電極との接点にかけて、硬磁性体、または硬磁性体／非磁性体、または硬磁性体／軟磁性体、または硬磁性体／軟磁性体／非磁性体、または硬磁性体／非磁性体／軟磁性体という形態をとることが可能である。ここで、硬磁性体は基板垂直方向にc軸配向したhcp構造をもち、非磁性体及び軟磁性体は基板垂直方向に(111)配向したfcc構造をもつことを特徴とする。また、硬磁性体部分は、Coを主成分とし、Cu, Cr, P, Ni, Pt, Pdのうち一種以上を含んでも良い。また、非磁性体部分は、fcc構造でCuを主成分とし、基板垂直方向に(111)配向していることが好ましい。また、主成分のCu以外に、W, Nb, Pt, Si, Oなどを一種以上含んでも良い。また、軟磁性体部分は、 $Ni_xFe(1-x)$ を主成分とし、xの範囲は0.65から0.91であることが望ましく、さらに一部Co, Cr, P, Pt, Pdなどを含んでも良い。

【0036】

さらに、上記充填物14は、エピタキシャルに成長させたものであるが、これは、下地電極層のfcc構造の(111)面に影響を受けて、充填物14がある結晶方位を保ったまま成長することを意味している。

【0037】

また、アルミナナノホールとしては、ナノホールの間隔11、ナノホール直径12は一定で、蜂の巣状または正方状に規則的に配列していることが好ましく、特にパターンドメディアとして用いる場合に重要である。さらに、アルミナナノホールのホールの形状は、筒状であり下地電極に対して直線的で、かつ垂直に立っていることが望ましい。

【0038】

上記の基板16としては、ガラス、アルミニウム、カーボン、プラスチック、Siなどの使用が可能であり、アルミニウム基板の場合は硬度を確保するためにNiP膜をメッキ法などにより下地層として形成しておくことが望ましい。また、基板16と下地電極層15の間に軟磁性層を裏打ち層として形成することも

有効である。その裏打ち層としては、 $\text{Ni}_x\text{Fe}_{(1-x)}$ を主成分とする膜が使用可能であり、 $x$ の範囲は0.65から0.91であることが望ましく、さらに一部Co, Cr, P, Pt, Pdなどを含んでも良い。

## 【0039】

また、磁気記録媒体の上部表面は、ダイヤモンドスラリー等を用いた精密研磨を施しており、そのRms（2乗平均の平方根）は1nm以下である。さらに表面には保護層を形成してもよく、ヘッドとの摩擦に対して耐磨耗性を持たせるために、カーボンの他カーバイト、窒化物等の非磁性材料を用いることが可能である。本発明の磁気記録媒体は特に垂直磁気記録媒体として有効であり、磁気記録装置として用いるには、図7にあるように上記媒体以外に読み取り書き込みヘッド、モーターなどの駆動制御装置、信号処理回路、防塵ケース等を組み込むことが必要である。

## 【0040】

## 【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

## 【0041】

## 実施例1

本実施例においては、陽極酸化アルミナナノホール中に充填される硬磁性体の製造方法と、それぞれの形状や配向性に関するものである。

## 【0042】

Si基板上にスパッタ蒸着法によりTiを10nm、Cuを20nm、Alを500nm成膜したものを、稀酸水溶液0.3M、16℃中にて、電圧40Vを印加して陽極酸化を行った。次に、リン酸水溶液0.5wt%中で25分間浸漬し、孔径拡大を行った。このとき、Cu膜は基板垂直方向に対して(111)方向に配向しており、ナノホール底部においてCu面が露出して良好な導電性を持っていた。

## 【0043】

以上、作成した陽極酸化アルミナナノホールに対して、硬磁性体であるCoをナノホール中に充填した。ここで、Coの電着には、硫酸コバルト(II)7水



和物 0.2 M と 硼酸 0.3 M からなる水溶液を 24℃ で使用した。

【0044】

電着は、以上の溶液中にて参照極として  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  を用いて、 $-2.0\text{ V}$ 、 $-1.5\text{ V}$ 、 $-1.0\text{ V}$  のそれぞれの場合について行った。

さらに、これらの試料を  $1/4\text{ }\mu\text{m}$  のダイヤモンドスラリーを用いて表面に溢れ出した電着物を研磨し取り除いた。この時、表面の  $R_{\text{ms}}$  は  $1\text{ nm}$  以下であった。

【0045】

以上の試料を FE-SEM で観察するとすべてのナノホールに充填物が存在しており、断面からの観察によりナノホールの直線性も優れていることが確認できた。

さらに下記の表 1 に作製した試料の X 線回折測定の結果を示す。試料 S は、粉末状の試料で JCPDS カードから参照した。強度比は、積分強度に対して比を算出した。

【0046】

【表 1】

表 1

	試料 S	試料 A	試料 B	試料 C
印加電圧 (vs $\text{Ag}/\text{AgCl}$ )		$-2.0\text{ V}$	$-1.5\text{ V}$	$-1.0\text{ V}$
X 線回折強度比 (002) / (101)	0.6	0.61	1.28	5.31
X 線回折強度比 (100) / (101)	0.2	0.08	0.12	0.73

【0047】

C o を充填した試料の X 線回折測定を行った結果、印加電圧を下げることで基

板垂直方向に対して (002) 回折強度が増大し、試料 A から試料 C にかけて c 軸配向に向かうことが確認できた。電圧依存性から充填物の堆積速度が緩やかな方がよいと考えられ、およそ  $3 \text{ nm/sec}$  と見積もることができる。

以上、速度の緩やかな場合に配向性の高い充填物をナノホール中に形成することが可能である。

#### 【0048】

##### 実施例 2

本実施例では、実施例 1 の電着液に硫酸銅 (II) 水溶液を混合して、Co と Cu の合金の形成に関するものである。

まず、実施例 1 と同様に、アルミナナノホールを準備した。

電着には、硫酸コバルト (II) 7 水和物 0.2 M と硼酸 0.3 M からなる水溶液に硫酸銅 (II) 5 水和物 0.01 M を 1 : 1 で混合したものを 24℃ で使用した。

#### 【0049】

電着は、Ag / AgCl 参照極に対して -1.0 V で行った。

その後、表面に溢れた電着物を研磨によって除去し、X 線回折測定、磁化測定を行った。

X 線回折の結果、c 軸優位に配向していることが確認できた。

#### 【0050】

さらに 24℃ での磁化測定により、Co のみの場合よりも飽和磁化が減少し 680 (Oe) になったが、基板垂直方向に対しての磁気履歴曲線の角形比が 0.94 で 5% 良好になった。

以上より、Co の合金化による効果を見出した。

#### 【0051】

##### 実施例 3

本実施例では、充填物の構成における非磁性体、軟磁性体部分の製造方法と配向性、さらにその結果もたらされる硬磁性体部分の配向性に関するものである。

#### 【0052】

まず、充填物の構成には、図 4 に示す様に、実施例 1 の硬磁性体のみ (図 4 (

a) ) 以外に、図 4 ( b ) の硬磁性体 / 非磁性体、または図 4 ( c ) の硬磁性体 / 軟磁性体、または図 4 ( d ) 硬磁性体 / 非磁性体 / 軟磁性体、または図 4 ( e ) 硬磁性体 / 軟磁性体 / 非磁性体、という形態をとることが可能である。

【 0 0 5 3 】

まず、実施例 1 に示すようにアルミナナノホールを準備し、非磁性体、軟磁性体をそれぞれ単独、または両方を積層する場合について電着を行った。

非磁性体としては、Cu を採用し、硫酸銅 ( I I ) 5 水和物、硫酸、チオ尿酸からなる水溶液を使用し、24℃で Ag / AgCl 参照極に対して - 0.5 V の電圧を印加して電着した。

【 0 0 5 4 】

軟磁性体としては、NiFe を採用し、硫酸ニッケル ( I I ) 7 水和物と硫酸鉄 ( I I ) 7 水和物を 1 : 1 で混合し、同じく 24℃で Ag / AgCl 参照極に対して - 1.0 V の電圧を印加して電着した。

また、別々の浴で双方を一層ずつ積層したものを、すなわち非磁性体 / 軟磁性体、軟磁性体 / 非磁性体の 2 種類を、上記の条件のもとに作製した。

【 0 0 5 5 】

また、Cu と NiFe の電着液を 1 : 10 で混合した混合浴で、Ag / AgCl 参照極に対して非磁性体層のときは - 0.5 V、軟磁性体層のときは - 1.0 V で電着すると電着液を変えことなく積層かが可能となる。ただし、少量は他方の成分が混入することは避けることができない。

以上の試料の X 線回折による結果を表 2 に示す。Cu と NiFe が混在するときは、試料表面に近い方の回折強度比を算出した。

【 0 0 5 6 】

【表 2】

表 2

	Cu 比較例	NiFe 比較例	Cu のみ	NiFe のみ	Cu/NiFe	NiFe/Cu	Cu/NiFe 混合浴	NiFe/Cu 混合浴
印加電圧 (vs Ag/AgCl)	- 2.0 V	- 3.1 V	- 0.5 V	- 1.0 V				
X線回折強度比 (002) / (202)	2.4	2.3	1.0	2.1	1.2	1.9	1.3	2.2
X線回折強度比 (111) / (202)	6.4	4.5	911	680	865	713	844	685

【0057】

ここで、CuとNiFeの比較例は上記の電圧で行った場合のものであり、粉末状に近いと考えられる。

【0058】

以上から、Cu, NiFeともにfcc構造で基板垂直方向に対して(111)配向していることが確認できた。また、積層した場合、その順番にも関係なく配向の傾向は変わらず良好であった。非磁性体、軟磁性体の混合浴からの電着においても基板垂直方向に(111)配向していることが確認できた。配向性はCuのみの電着した試料において、およそ98.5%と見積もることができる。

【0059】

さらに、上記で得られた条件で最後の層に硬磁性体であるCoを追加した場合のX線回折による結果を表3に示す。Coの電着条件は実施例1における最もc軸配向した条件を用いた。

【0060】

【表 3】

表 3

	Co 比較例	Cu のみ	NiFe のみ	Cu/NiFe	NiFe/Cu	Cu/NiFe 混合浴	NiFe/Cu 混合浴
印加電圧 (vs Ag/AgCl)	- 1.0V	- 1.0V	- 1.0V	- 1.0V	- 1.0V	- 1.0V	- 1.0V
X線回折強度比 (002) / (101)	5.31	53.1	42.0	46.2	44.3	47.0	41.6
X線回折強度比 (111) / (101)	0.73	0.80	0.84	0.76	0.77	0.79	0.81

【0061】

ここで、C o 比較例は実施例 1 における最も c 軸配向したものを表している。

【0 0 6 2】

以上より、充填物の構成において、非磁性体、軟磁性体層は硬磁性体層の c 軸配向性にも大きな影響を与えることが確認できた。おそらく、下地電極層の C u (1 1 1) 表面は陽極酸化後、一部酸化していると予想され、これを同じ結晶構造をもつ材料で覆うことで後の層における配向性が向上したと考えられる。

【0 0 6 3】

実施例 4

本実施例では、下地電極層下に配置される軟磁性層に関するものである。

【0 0 6 4】

まず、S i 基板上にスパッタ法により N i F e 軟磁性層を膜厚 1  $\mu$  m から 1 0  $\mu$  m にわたって成膜した。その後、表面の粗さを A F M (原子間力顕微鏡) により観察すると膜厚が薄いほうが平坦性は良好である。しかし、記録媒体の裏打ち層としての役割から 2  $\mu$  m から 5  $\mu$  m あたりが好ましい。

【0 0 6 5】

N i F e 層成膜後、C u 下地電極を形成したが X 線回折から基板垂直方向に (1 1 1) 配向していることを確認した。さらに、N i F e 層の厚さが 2  $\mu$  m、3  $\mu$  m、5  $\mu$  m の場合について、A l 膜を成膜後、陽極酸化を酢酸浴 1 6  $^{\circ}$ C、印加電圧 4 0 V で行い、F E - S E M (電界放出型走査電子顕微鏡) でその断面を観察すると、N i F e 層がない場合と同様ナノホール底部は均一であった。

以上から、下地電極層下に N i F e 軟磁性体層を挿入することが可能である。

【0 0 6 6】

実施例 5

本実施例では、h c p 構造をもつ硬磁性体 C o の M F M (磁気力顕微鏡) 観察に関するものである。

【0 0 6 7】

まず、実施例 3 における 9 6. 4 % が c 軸配向している C o と、実施例 1 における均等に c 軸が分布している C o を充填したアルミナナノホールを準備した。このときのナノホール径は 5 0 n m、ナノホール間隔は 1 0 0 n m で図 5 (a)

の平面図のように蜂の巣状に規則的に配列している。これらのFE-SEMによる平面、断面形状の観察により基板に対して垂直であり、Coからなる円柱状の充填物が均一に形成されていることを確認した。

## 【0068】

以上の試料を27℃、-5000(Oe)から5000(Oe)の範囲で磁化測定を行った。その結果、それぞれの基板に垂直方向に対する磁化履歴曲線の角形比( $M_r/M_s$ )は、それぞれ0.96と0.83でCoがc軸配向している試料の方が良好な値を示した。

## 【0069】

さらに、これらのMFMによる観察をおこなった。

まず、一方向に3000(Oe)の磁場を印加して磁化の向きをそろえた後に観察すると、Coがc軸配向した試料は、図5(c)のようにすべての充填物が同一方向に磁化が向いているのを示す像が得られ、逆にc軸が一様に分布している試料では、図5(b)のように観察領域( $10\mu\text{m}^2$ 領域)の12%程度が磁化の向きが反転している像が観察された。

## 【0070】

さらに、Coがc軸配向した試料において一方向に磁化がそろった状態に対して逆向きに磁場を間歇的に800(Oe)印加し、高透磁率なMFM探針を一定速度で走査することで書き込みを行った。その結果、MFM探針が走査した領域のうち磁場が印加された時間に対応する部分のみ磁化の反転が確認できた。このとき、ナノホール間隔100nmの試料では、個々のナノホールに対して記録が可能であった。また、26℃中に10時間放置後にも $10\mu\text{m}^2$ の領域において、記録パターンの変化は見られなかった。このように、個々のナノホールへの書き込みが可能であるので、パターンドメディアとしての利用が可能である。

## 【0071】

最後に、ナノホール間隔が35nmである試料に前記同様書き込みを行った。その結果、MFM探針が大きいために個々のナノホールには書き込めず、その得られた像の領域から算出しておよそ6から8個のナノホールがまとまって書き込みされていることがわかった。これにより、書き込みには、上記の個々のナノホ



ールに対しての記録とは異なり複数のナノホールに対しての記録も可能であり、この場合必ずしもナノホールが規則化している必要がないことが確認できた。

【 0 0 7 2 】

以上から、C o を c 軸配向させることにより形状のみでなく結晶磁気位方性を有効に利用でき、隣り合うナノホールの硬磁性体同士が相互作用で反転し、安定化することを抑えることが確認でき、記録保持も確認できた。

【 0 0 7 3 】

実施例 6

本実施例においては、磁気記録再生出力における S / N 特性等に関するものである。おおまかに図 7 にあるような構成の磁気記録装置を用いて行った。

垂直磁気記録媒体に記録するのに、トラック幅 1 . 0  $\mu$  m、主磁極厚 0 . 1 2  $\mu$  m の単磁極ヘッドを用いた。信号の再生には、トラック幅 0 . 2  $\mu$  m の MR ヘッドを用いた。また、記録再生時のヘッド浮上量はおよそ 1 5 n m として、媒体の記録再生特性を測定した。

【 0 0 7 4 】

測定には、実施例 3 に示したナノホール中の C o 硬磁性体が 9 6 . 4 % c 軸配向しているもの（サンプル X）と実施例 1 の c 軸が一様に分布したもの（サンプル Y）、さらに c 軸配向している方に下地電極下に裏打ち層 6 5（図 6（b））として N i F e を 3  $\mu$  m 挿入したもの（サンプル Z）も準備した。また、図 6 のようにナノホールの径は 2 0 n m で、ナノホールの間隔はおよそ 3 5 n m である。

【 0 0 7 5 】

これらの試料の測定結果を表 4 にまとめた。C 軸配向度は、粉末試料の X 線回折強度比との比較から算出した。

【 0 0 7 6 】

【表 4】

表 4

	サンプル X	サンプル Y	サンプル Z
c 軸配向度	96.4 %	83.4 %	92.3 %
NiFe 裏打ち層	なし	なし	あり
S/N 相対値	2.21	1.00	1.95
誤り率	$1.0 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-5}$	$4.0 \times 10^{-9}$

## 【0077】

以上より、規則化したナノホール中の c 軸配向した硬磁性体への記録再生においては、図 6 (a) の記録部にあたるナノホール一つ一つの硬磁性体の体積、形状、結晶位方性が均一であるため非常にノイズが小さくて、S/N 相対値が良好である。また、裏打ち層の形成によりノイズレベルがわずかに増したが S/N 相対値は良好で、記録時における周囲への書き変えの問題もないことが確認できた。このような小さなナノホール径とナノホール間隔を持った媒体は、図 6 のように複数のナノホールに対して一つのビットとして垂直記録することが可能であり、今後の垂直磁気記録装置としての可能性を示した。

## 【0078】

## 【発明の効果】

本発明により、陽極酸化アルミナナノホールに充填される硬磁性体の配向性に関して、c 軸配向を可能にする磁気記録媒体の製造方法を提供できた。これは、下地電極層に Cu を採用し、基板垂直方向に対して (111) 配向していることが影響しており、さらに Cu 非磁性体層、NiFe 軟磁性体層を電着することによって Co 硬磁性体の配向性が格段に向上することができる。また、硬磁性体に Cu など非磁性体を混入させることで飽和磁化を下げ、磁気履歴曲線において良

好な角形比を得ることができる。

【 0 0 7 9 】

また、本発明の製造方法により作製された磁気記録媒体は、MFM観察により磁気記録可能で、記録保持が可能であった。さらに、NiFe軟磁性体層を下地電極層下に配置することで、記録再生出力向上のみならず、良好な誤り率を示した。

【 0 0 8 0 】

以上のように、本発明の構成と製造方法により従来困難とされてきた磁性体の配向性を取り入れたアルミナナノホールの垂直磁気記録媒体を可能にした。また、これを用いた図7のような構成の磁気記録装置も駆動可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の磁気記録媒体の実施態様の一例を示す模式図である。

【図2】

磁気記録媒体における従来技術の一例を示す模式図である。

【図3】

アルミナナノホールにおける従来技術の一例を示す模式図である。

【図4】

本発明における充填物に関する模式図である。

【図5】

充填物の配向性の違いによる比較を示す模式図である。

【図6】

磁気記録後の媒体の状態を示す模式図である。

【図7】

本発明の磁気記録媒体を用いた磁気記録装置を示す模式図である。

【符号の説明】

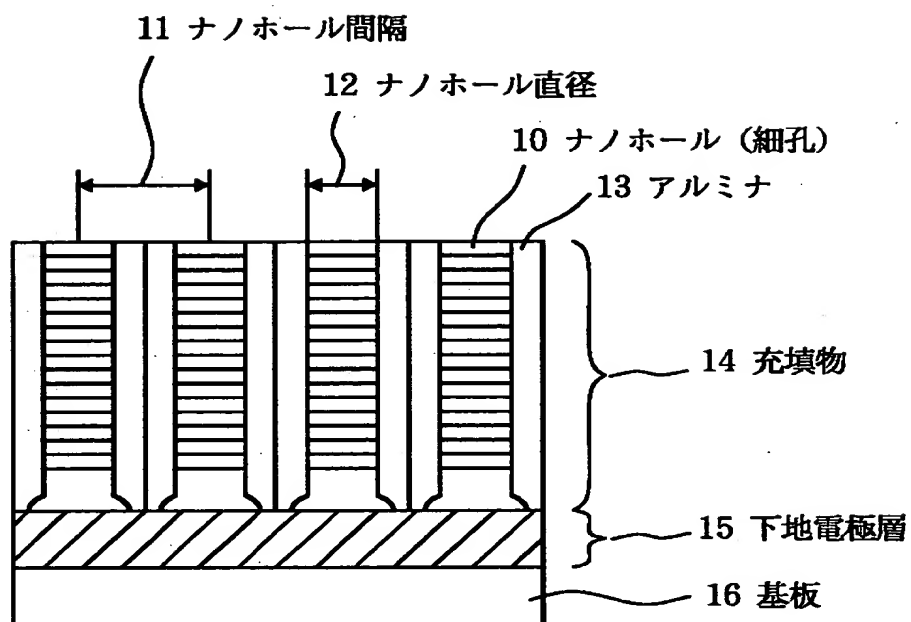
- 1 0 ナノホール（細孔）
- 1 1 ナノホール間隔
- 1 2 ナノホール直径

- 13 アルミナ
- 14 充填物
- 15 下地電極層
- 16 基板
- 21 基板
- 22 Ni-P層
- 23 裏打ち層
- 24 記録層
- 25 保護層
- 26 コア部
- 27 シェル部
- 31 Al基板
- 32 陽極酸化皮膜
- 33 アルミナナノホール
- 34 電着磁性体
- 35 拡張部
- 41 硬磁性体
- 42 下地電極層
- 43 基板
- 44 非磁性体部分
- 45 軟磁性体部分
- 51 記録部
- 52 アルミナ
- 53 ナノホール直径
- 54 ナノホールの間隔
- 61 記録部
- 62 アルミナ
- 63 1ビット領域
- 64 下地電極層

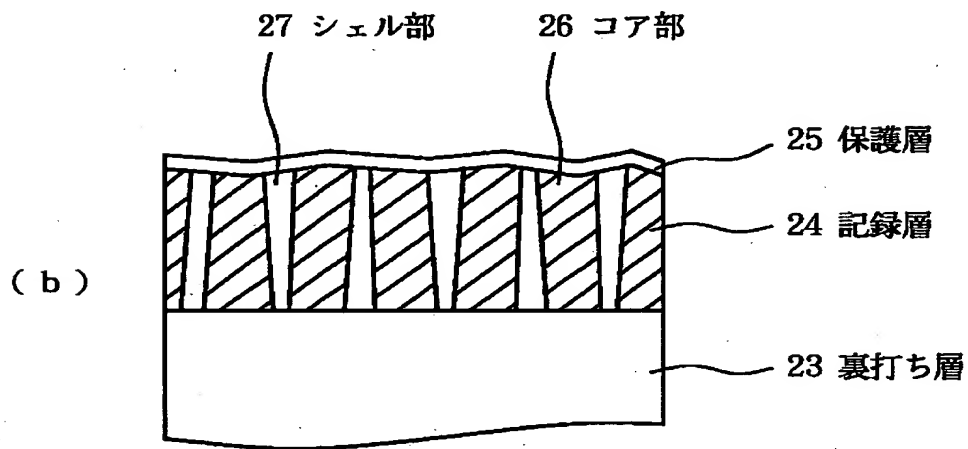
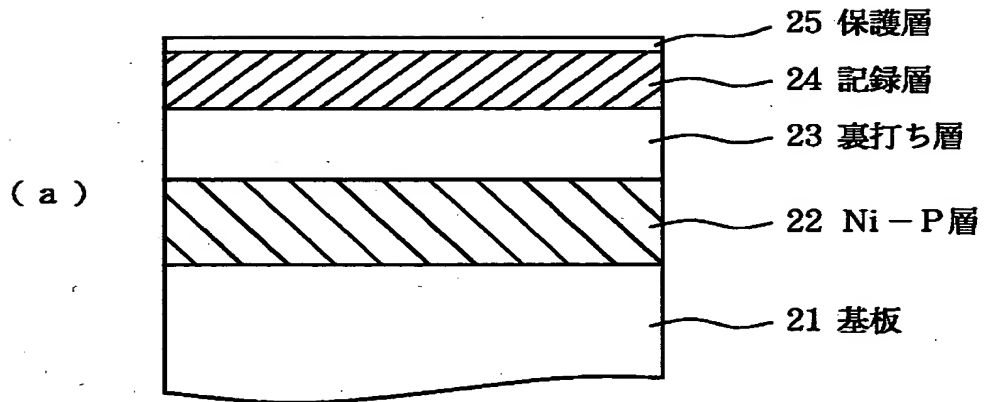
- 6 5 裏打ち層
- 6 6 基板
- 7 1 磁気記録媒体
- 7 2 磁気記録媒体駆動部
- 7 3 磁気ヘッド
- 7 4 磁気ヘッド駆動部
- 7 5 信号処理部

【書類名】 図面

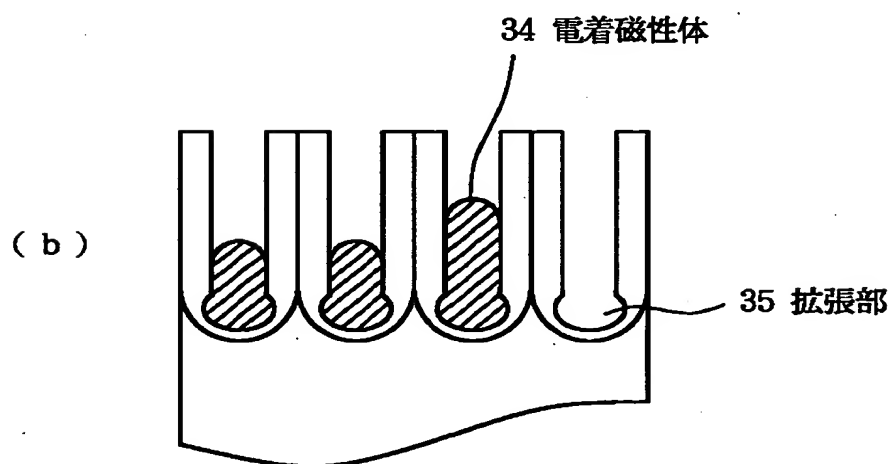
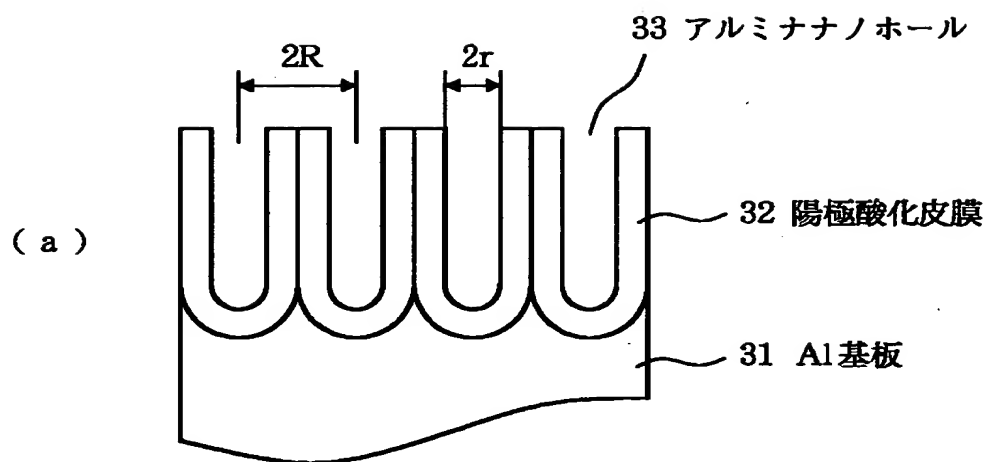
【図1】



【図 2】

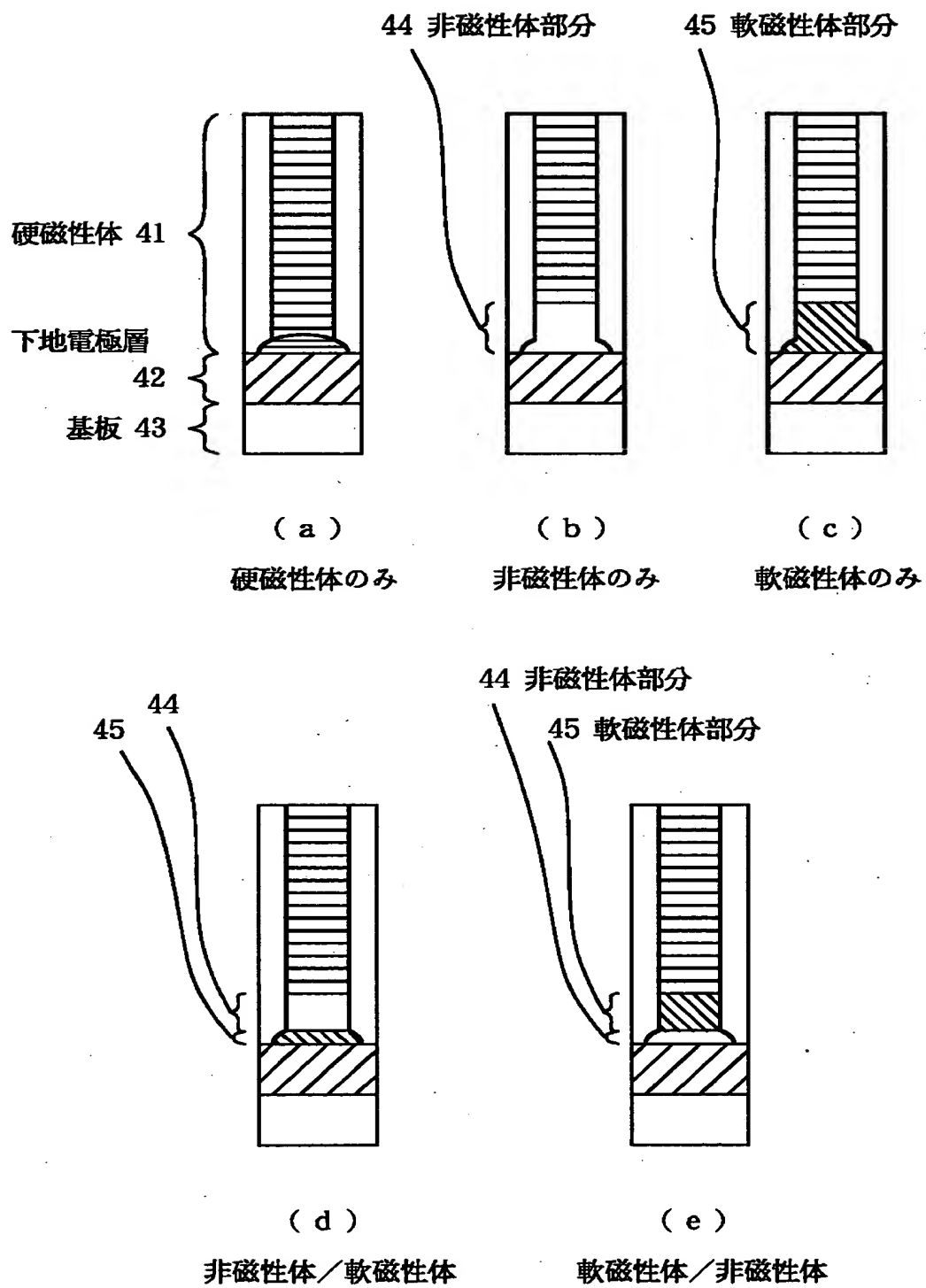


【図3】

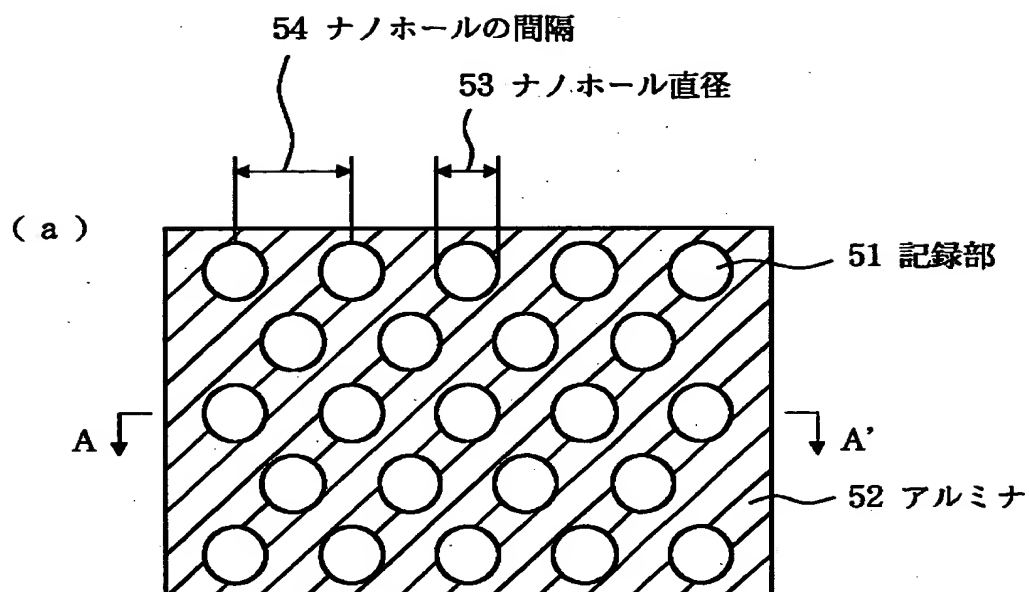




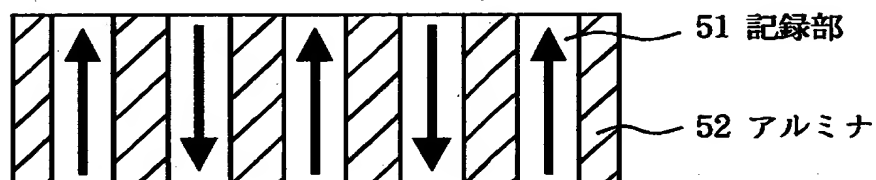
【図 4】



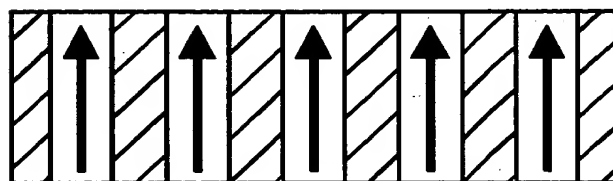
【図5】



(b) c軸が一様に分布している場合

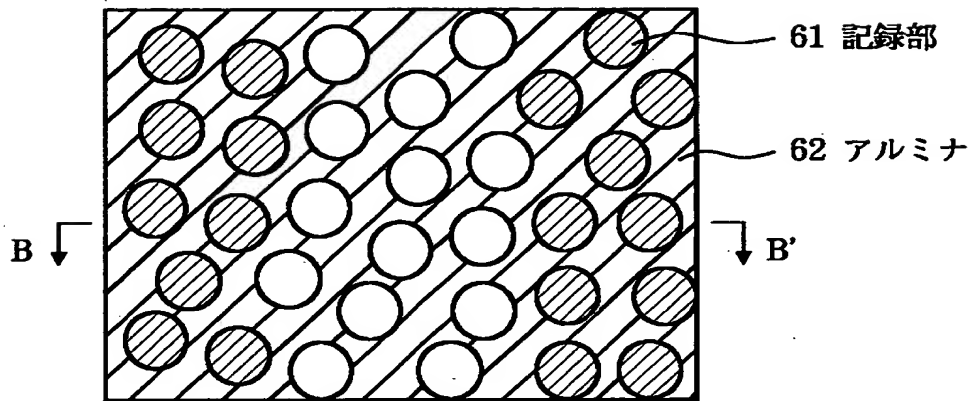


(c) c軸が配向している場合

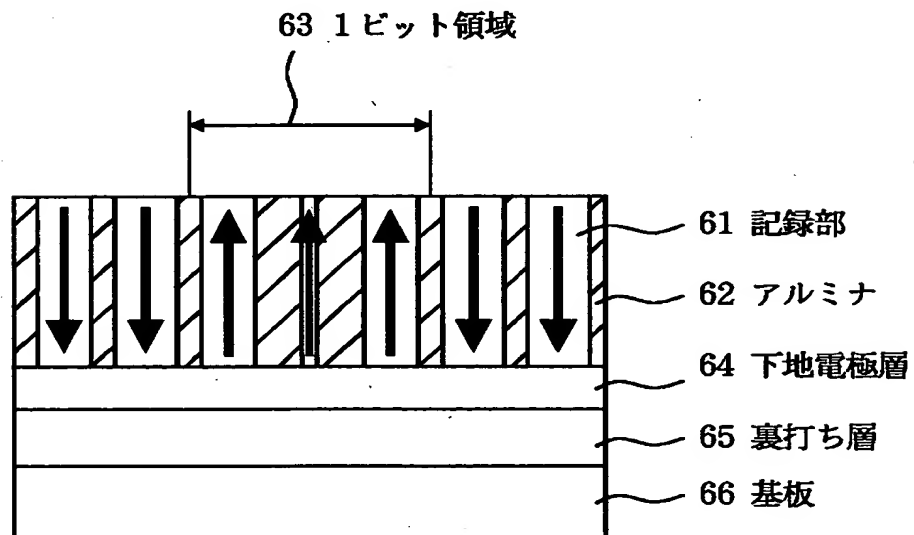


【図 6】

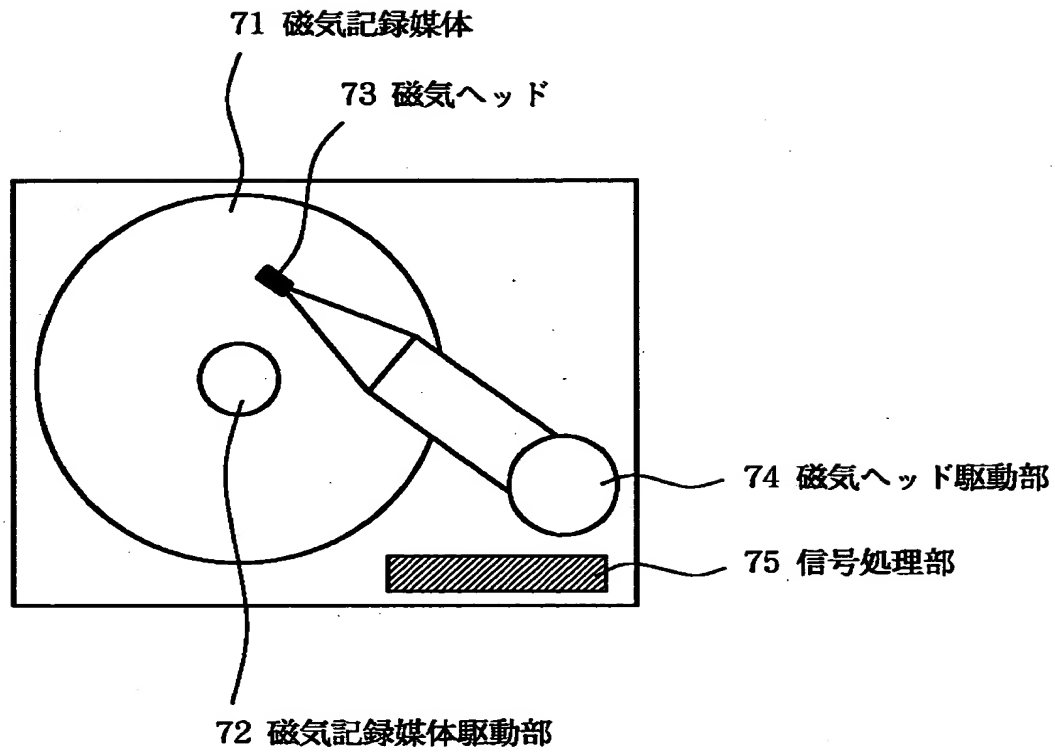
( a )



( b )



【図7】



【書類名】            要約書

【要約】

【課題】    記録再生特性の良い磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】    磁性体が充填された陽極酸化アルミナナノホール皮膜を有する磁気記録媒体において、該陽極酸化アルミナナノホール皮膜 1 3 が少なくとも 1 層の下地電極層 1 5 を挟んで基板 1 6 上に形成されており、且つ該下地電極層 1 5 が f c c 構造を有する基板垂直方向に対して (1 1 1) 配向した膜であり、且つ該アルミナナノホール 1 0 内の充填物 1 4 が h c p 構造で c 軸が基板と垂直方向の C o を主成分とする硬磁性体を含んでいる磁気記録媒体。

【選択図】            図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日	1990年 8月30日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子3丁目30番2号
氏 名	キヤノン株式会社